

И. Я. НЕКРАСОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СТАННИНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 VIII 1971)

Станнин — наиболее распространенный минерал олова после касситерита. В рудах он отлагается совместно с касситеритом, халькопиритом, пиритом, пирротинном, арсенопиритом, сфалеритом, герценберgitом, оттеманитом, берндтитом и другими сульфидами в кислотную стадию минералообразования ^(1, 2). В гидротермальных растворах, кроме металлов и серы, активными компонентами являются карбонатные, фторидные и хлоридные ионы ⁽³⁾. Среди анионов обычно преобладает хлор.

Т а б л и ц а 1

Условия проведения опорных опытов по синтезу станнина

№№ п.п.	Исходные продукты, мг				Раствор		рН после опыта	t, °C	Время, час.	Продукты синтеза
	CuO	SnCl ₂ ·2H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Na ₂ S·9H ₂ O	объем, мл	состав				
1	210	290	290	1380	11,8	1N HCl	1,1	200	1460	Станнин (95%), пирротин (5%)
2	210	290	290	1580	11,8	0,5N HCl	2,8	200	1460	Станнин (85%), пирит (10%), пирротин (5%)
3	210	290	290	2500	11,8	0,1N NaOH	7,9	200	1460	Варламовит (70%), пирит (20%), станнин (10%)
4	200	270	270	1250	9,6	1N HCl	1,3	300	920	Станнин (100%)
5	200	270	270	1700	9,6	0,3N HCl	3,2	300	920	Станнин (90%), пирротин (10%)
6	190	250	230	900	8,0	1N HCl	0,9	400	480	Станнин (100%)
7	190	250	250	1140	8,0	0,5N HCl	1,6	400	480	Станнин (90%), пирротин (6%), пирит (4%)
8	190	250	250	1140	8,3	0,3N HCl	2,3	400	480	Станнин (70%), касситерит (20%), пирит (10%)
9	180	250	250	2100	8,5	0,02N HCl	6,5	400	480	Станнин (45%), касситерит (45%), пирротин (10%)
10	180	250	250	2200	8,0	10% NH ₄ Cl	8,6	400	480	Касситерит (60%), пирит (30%), кубанит (20%)
11	120	200	200	750	6,8	0,3N HCl	2,4	500	180	Станнин (60%), касситерит (30%), пирротин (10%)
12	120	200	200	1000	6,8	0,1N HCl	5,0	500	180	Станнин (25%), касситерит (45%), пирротин (30%)
13	100	200	200	1280	6,8	10% NH ₄ Cl	8,4	500	180	Касситерит, магнетит, пирит
14	120	200	220	1190	6,2	1N HCl	0,6	550	140	Станнин (65%), пирротин (20%), пирит (15%)
15	120	200	220	970	6,2	0,1N HCl	3,9	550	140	Касситерит (50%), пирротин (30%), кубанит, станнин (знаки)
16	120	200	220	1250	6,2	10% NH ₄ Cl	5,4	550	140	Касситерит, пирит, пирротин

Исходя из этих представлений, мы осуществляли синтез станнина в автоклавах из сплавов ВТ-8 и С4301. $P_{\text{общ}}$ в них оценивалось по коэффициенту заполнения, рН регулировался растворами HCl , NH_4Cl и NaOH . Умеренно восстановительные условия создавались SnCl_2 , FeCl_2 и добавлением щавелевой кислоты. Точность измерения $t \pm 5^\circ$. Продукты синтеза изучались под микроскопом, на дифрактометре и на микрозонде. Условия постановки опытов показаны в табл. 1.

Станнин в виде тетраэдрических кристаллов (0,01–3 мм) отлагается из хлоридных растворов при широком диапазоне изменения t (200–550°) и рН (0,5–9,0). Его количество в продуктах синтеза закономерно уменьшается с ростом t и рН. Поэтому при 500–550° он не образуется даже в умеренно кислых растворах, несмотря на высокое содержание серы в системе (оп. №№ 11; 16), а вместо него кристаллизуются SnO_2 совместно с сульфидами и окислами Fe и Cu (табл. 1). При $t < 300^\circ$ из кислых и слабо щелочных растворов отлагается станнин, а из растворов с рН > 9 — варламовит с FeS_2 или Fe_{1-x}S .

Дифрактограммы двух станнинов приведены в табл. 2, а состав семи соединений — в табл. 3. Из табл. 3 следует, что состав станнина сильно отклоняется от стехиометрического (соответствующего $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Аналогичная картина характерна и для природных образований. В литературе уже описаны (⁴⁻⁷) станин, кестёрит, маусонит, гексастаннин,

Таблица 2

Дифрактограммы синтетических станнина и родостаннина (CuK -излучение, Ni-фильтр)

Станнин				Родостаннин			
обр. № 2		ASTM		обр. № 13а		обр. из (*)	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
—	—	5	5,37	—	—	40	6,09
7	4,83	5	4,85	35	5,91	60	5,93
100	3,119	100	3,12	5	3,62	15	3,64
33	2,709	30	2,71	100	3,09	100	3,12
6	2,426	5	2,46	12	2,976	6	2,99
—	—	5	2,38	62	2,573	50	2,58
20	2,217	5	2,21	6	2,361	4	2,37
63	1,913	70	1,922	4	2,299	2	2,31
38	1,637	40	1,642	10	2,096	4	2,12
31	1,624	30	1,626	18	1,991	10	1,993
7	1,547	10	1,570	—	—	4	1,917
6	1,353	20	1,368	16	1,832	20	1,837
6	1,342	20	1,347	24	1,813	30	1,819
12	1,242	30	1,245	—	—	2	1,755

Таблица 3

Химический состав синтетических станнинов (%)

Компоненты	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 13	Обр. № 13а	Обр. № 15	Обр. № 17	Обр. № 18
Cu	30,0	28,2	44,0	14,7	38,9	22,4	36,3
Fe	18,1	16,3	11,2	8,8	11,3	38,0	8,8
Sn	22,5	26,7	13,3	41,5	18,6	10,8	17,8
S	30,0	29,1	31,2	32,3	29,3	29,0	36,8
Сумма	100,6	100,5	99,7	97,3	98,1	100,2	99,7
Аналитик		В. Н. Доронин			И. П. Лапутина		

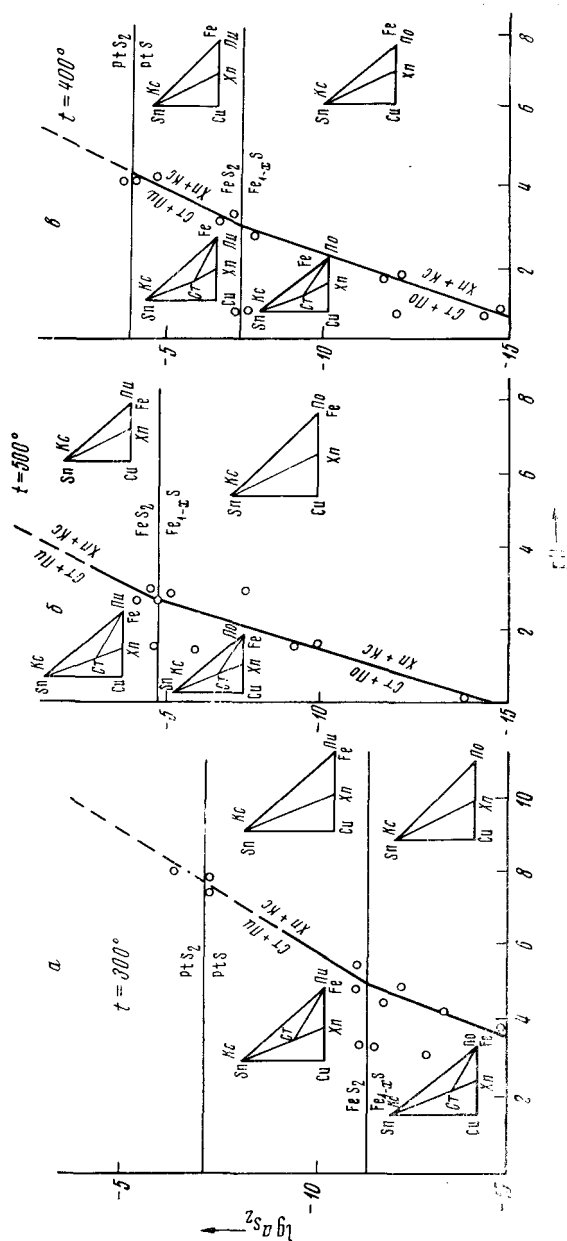


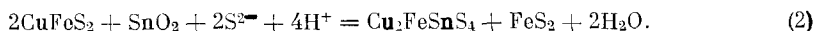
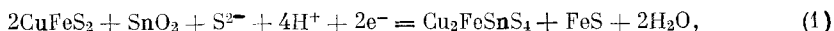
Рис. 4. Диаграммы зависимости положения моновариантных линий $St + Sn = Xn + Kc$ и $St + Cu = Xn + Kc$ от рН растворов и активности сульфидной серы (a_{S_2}). Опыты проведены в умеренно восстановительной среде. Результаты опорных опытов обозначены точками. Положение моновариантных линий $Fe_{1-x}S - FeS_2$ и $PtS - PtS_2$ по данным (10)

родостаннин, станноид и другие разности сульфидов Fe, Cu и Sn единого структурного типа (8). Наши обр. №№ 2; 3 (табл. 3) соответствуют станнину (Cu_2FeSnS_4), обр. № 13 близок к маусониту ($Cu_7Fe_2Sn_3S_8$), обр. № 13a — родостаннину ($Cu_2FeSn_3S_8$), обр. № 15 — гексастаннину ($Cu_3Fe_3Sn_2S_{12}$), а обр. №№ 17, 18 отличаются от всех уже известных разностей. Это указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов, одним из конечных членов которого является собственно станнин (Cu_2FeSnS_4).

В сульфидных месторождениях олова станнин (Ст) в парагенезисе с $Fe_{1-x}S$ (По) или FeS_2 (Пи) может отлагаться при взаимодействии халькопирита (Хп) и касситерита (Кс) с растворами. Выяснение условий образования этих минеральных ассоциаций в зависимости от t , a_{S_2}

и рН растворов важно для понимания генезиса касситеритово-сульфидных руд.

Опыты по изучению реакций (1) и (2) (см. ниже) проведены в золотых и платиновых ампулах, помещенных в реакторы установки высокого давления. $P_{\text{общ}}$ в них измерялось манометром с точностью ± 50 атм, а a_{S_2} оценивалась по пирит-пирротиновому и $\text{PtS} - \text{PtS}_2$ буферам ⁽⁹⁾. Достижение равновесия определялось эмпирически (при 500° за 240–260, при 400° – за 420–450, а при 300° – за 850 час.). Исходными компонентами служили синтетические FeS , FeS_2 , CuFeS_2 и SnO_2 . Растворителями были H_2O , 0,1–1N HCl , 10% NH_4Cl и 0,1–0,5N NaOH . Сера вводилась в виде элементарной S марки ос. ч.



Результаты опытов сведены на рис. 1. На них положение моновариантных линий $\text{Ст} + \text{Пи} = \text{Хп} + \text{Кс}$ и $\text{Ст} + \text{По} = \text{Хп} + \text{Кс}$ показано условно, ибо станнин, подобно Fe_{1-x}S , является соединением переменного состава. В действительности изменение состава станнина в пределах полей его устойчивости следовало бы отображать изолиниями – подобно тому, как это сделано для Fe_{1-x}S ⁽¹⁰⁾. Однако соединения группы станнина в достаточной для этого мере не изучены.

Из рис. 1 следует, что поле стабильности $\text{Ст} + \text{По}$ ($\text{Fe}_{0,93}\text{S} - \text{Fe}_{0,96}\text{S}$) при низкой t (300°) разрастается в сторону увеличения рН, а при высокой ($> 500^\circ$) – сужается, смещаясь в сторону кислых растворов. Из низкотемпературных растворов ($< 300^\circ$) станнин даже в ассоциации с пиритом отлагается при низком значении a_{S_2} , в то время как при $t > 500^\circ$ вместо $\text{Ст} + \text{По}$ или $\text{Ст} + \text{Пи}$ даже при высокой a_{S_2} предпочтительней образуются $\text{Хп} + \text{Кс}$ не только из щелочных, но и умеренно кислых (рН 5–6) растворов.

Таким образом, нами впервые осуществлен гидротермальный синтез станнина в условиях, близких к природным, и показано, что для его образования благоприятны умеренно восстановительные условия, невысокая t ($\approx 200\text{--}400^\circ$) и кислые до слабо щелочных хлоридные растворы. В определенных условиях (при снижении t в кислотную стадию минерализации) возможно также отложение станнина с Fe_{1-x}S или FeS_2 путем замещения касситерит-халькопиритовых руд.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
4 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Некрасов, Геохимия олова и редких элементов Верховно-Чукотской складчатой области, «Наука», 1966. ² Б. Л. Флеров, Геол. рудн. месторожд., 11, № 1 (1969). ³ Т. М. Сущевская, В. Л. Барсуков, Т. А. Трусикова, Геохимия, № 8 (1966). ⁴ В. В. Иванов, Ю. А. Пятенко, Зап. Всесоюз. мин. общ., № 2 (1959). ⁵ M. L. Markham, L. J. Lawrence, Am. Mineral., 50, № 7–8 (1965). ⁶ G. Springer, Mineral. Mag., 36, № 284 (1968). ⁷ Kato Akira, Bull. Nat. Sci. Museum, 12, № 1 (1969). ⁸ C. Lévy, Mém. Bur. rech. géol. et minières, № 54 (1967). ⁹ П. Б. Бартон, Б. Дм. Скандер, В кн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970. ¹⁰ P. Touilmin, P. B. Barton jr., Geochim. et cosmochim. acta, № 5 (1964).